

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу Вишневецкого Дмитрия Викторовича «Мультиблок-сополимеры: синтез в условиях полимеризации с обратимой передачей цепи и свойства» свойства представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.06 – высокомолекулярные соединения, химические науки.

Целью диссертационной работы Вишневецкого Д.В. является установление закономерностей образования блок-сополимеров на основе стирола, *n*-бутилакрилата (БА) и акриловой кислоты (АК) с разной последовательностью их соединения в цепи в условиях полимеризации с обратимой передачей цепи (ОПЦ), и сравнительном изучении влияния состава и структуры мультиблок-сополимеров на их физико-химические свойства.

Тематика, связанная с блок-сополимерами, в последние годы переживает состояние бума. Это связано с большими перспективами практического их применения в радиоэлектронике, медицине, мембранной технологии. Все применения связаны с проявлением способности блок-сополимеров к самоорганизации в растворе и в твердой фазе с образованием супрамолекулярных агрегатов или материалов с двухфазной морфлогией, содержащих фазовые частицы размером от нескольких нанометров до нескольких микрон. Весьма важно, что процессы самоорганизации проходят самопроизвольно, без привлечения энергии извне и специальных технологических приемов. Интенсивный импульс это направление получило в связи с открытием способов контролируемой радикальной полимеризации. Рецензируемая работа находится в рамках этого нового перспективного направления, и ее актуальность не вызывает сомнения.

Диссертационная работа продолжает систематический цикл работ в области ОПЦ – полимеризации, она имеет фундаментальный характер, так как нацелена на получение информации о научных принципах создания новых макромолекул и материалов на их основе.

Научная новизна работы очевидна и заключается в том, что:

- впервые осуществлен синтез узкодисперсных пента- и гептаблок-сополимеров стирола и *n*-бутилакрилата, амфифильных пентаблок-сополимеров стирола, *n*-бутилакрилата и акриловой кислоты. Показано, что для исследованных блоков характерна сегрегация в

твердой фазе и при наличии трех несовместимых блоков в одной цепи – сегрегация в неселективном растворителе. При этом установлено, что:

- эффективность ОПЦ-агента (дитиобензоата и тритиокарбоната) сохраняется независимо от числа стадий его использования в синтезе блок-сополимеров;
- симметричные тритиокарбонаты более предпочтительны в синтезе мультиблок-сополимеров, т.к. позволяют получать целевой продукт с меньшим числом стадий, высоким выходом и заданными молекулярно-массовыми характеристиками;
- при использовании симметричного тритиокарбоната положением тритиокарбонатной группы в полимерной цепи можно управлять, варьируя условия синтеза и химическую природу мономера; экспериментальные результаты хорошо согласуются с теоретическим расчетом;
- термостойкость блок-сополимеров стирола и *n*-бутилакрилата определяется последовательностью соединения блоков с тритиокарбонатной группой;
- независимо от числа блоков блок-сополимеры стирола и *n*-бутилакрилата имеют только одну температуру стеклования, тогда как триблок-сополимеры стирола и акриловой кислоты, *n*-бутилакрилата и акриловой кислоты, а также пентаблок-сополимеры стирола, *n*-бутилакрилата и акриловой кислоты – две температуры стеклования;
- амфифильные трехкомпонентные мультиблок-сополимеры на основе стирола, акриловой кислоты и *n*-бутилакрилата склонны к образованию агрегатов в ДМФА, ТГФ и 1,4-диоксане.

Теоретическая значимость работы заключается в том, что установлено влияние природы мономера и симметричного ОПЦ-агента на строение мультиблок-сополимеров. Наличие в мультиблок-сополимере трех химически разнородных блоков приводит к сегрегации даже в неселективных растворителях. Полученные результаты важны для разработки теоретических основ предсказания свойств мультиблок-сополимеров в массе (температурных переходов, физико-механических свойств и т.д.) и их сопоставления со смесями полимеров.

Практическая значимость работы. Практическая значимость работы заключается в разработке методик синтеза узкодисперсных блок-сополимеров с разным числом и

последовательностью блоков на основе стирола, алкилакрилатов и акриловой кислоты с применением ОПЦ-полимеризации. Узкодисперсные мультиблок-сополимеры стирола и БА, полученные методом ОПЦ-полимеризации могут быть использованы в качестве адгезивов и компатибилизаторов.

Структура работы

Рецензируемая диссертационная работа построена традиционно: она состоит из введения, трех глав, заключения, выводов и списка литературы, включающего 209 наименований. Диссертация изложена на 161 странице машинописного текста, содержит 43 рисунка и 22 таблицы.

Во введении обозначены цель и задачи работы, перечислены объекты исследования, указана научная новизна, практическая значимость. Также приведены данные об апробации работы в виде докладов на научных конференциях, указано количество публикаций по теме работы (10 статей и 6 тезисов докладов, 1 патент), отмечен личный вклад автора, указаны номера грантов, при поддержке которых осуществлена диссертационная работа.

Первая глава представляет собой литературный обзор. Диссертант проанализировал литературу по получению блок-сополимеров с использованием разных вариантов контролируемой радикальной полимеризации, рассмотрел общие закономерности ОПЦ-полимеризации. Литобзор содержит также раздел о поведении блок-сополимеров в неселективных растворителях. Обзор очень информативен, написан хорошим языком и заканчивается постановкой задачи.

В Экспериментальной части (глава 2) описаны исходные вещества и способы их очистки, использованные в работе методы синтеза и модифицирования гомо- и блок-сополимеров, инструментальные физико-химические методы исследования: гель-проникающая хроматография (ГПХ), ЯМР-спектроскопия, ИК-фурье спектроскопия, термогравиметрический анализ (ТГА), дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК), динамическое светорассеяние, турбидиметрия, и другие. Следует отметить хорошее владение диссертантом методологии инструментального анализа, продемонстрированное в работе.

Основная часть работы состоит из трех разделов. В первом разделе исследованы закономерности контролируемой гомополимеризации 4-х мономеров: стирола, 4-винилпиридина, н-бутилакрилата трет-бутилакрилата в присутствии 4-х симметричных

ОПЦ-агентов – тритиокарбонатов, содержащих различные заместители – бензильные, трет-бутильные, метил-3-пропионочные и метил-2-изобутиратные. В центре внимания данного раздела был вопрос о месте расположения конечного тритиокарбонатного фрагмента в сформированной полимерной цепи. Теоретически, в зависимости от соотношения констант реакций отщепления-присоединения низкомолекулярных и полимерных радикалов роста цепь может расти в одну или в две стороны; фрагмент ОПЦ оказывается, соответственно, в конце цепи либо посередине цепи. Возможен также случай, когда преобладает рост в одну сторону, но не исключается и в две стороны. В этом случае фрагмент ОПЦ будет находиться внутри цепи, но не по центру, а ближе к краю. С помощью ранее разработанной в лаборатории методики «разрезания» макромолекул по связям S-C и анализа молекулярной массы продуктов реакции методом ГПХ диссертантом было установлено, что на практике в зависимости от типа мономера и строения агента ОПЦ может реализоваться любой из трех сценариев роста. Так, симметричный рост цепи в обе стороны реализуется в случае пары стирол - метил-2-пропионаттиокарбонат (МАТК); рост в одну сторону с образованием конечного фрагмента ОПЦ – в случае пары трет-бутилакрилат-МАТК; смешанный рост, например для системы н-бутилакрилат-МАТК. Получение такой информации потребовало от диссертанта большой тщательности проведения эксперимента.

Второй раздел основной части диссертации посвящен изучению синтеза блок-сополимеров. На основании результатов о местоположении агента передачи цепи в цепи полимера-предшественника были выбраны системы, позволяющие точно задавать расположение блоков в цепи и их длину. При этом были использованы системы, в которых рост цепи происходил либо в один, либо строго в два конца. Путем многократной замены мономеров в системе синтезированы бинарные узкодисперсные мультиблок-сополимеры стирола и бутилакрилата, содержащие 5 и 7 блоков, а также тройные сополимеры стирола, бутилакрилата и акриловой кислоты: Важным результатом оказалось доказательство того, что, активные центры в процессе наращивания блоков сохраняют жизнеспособность.

Третий раздел главы 3 диссертации Вишневецкого Д.В. посвящен изучению структуры и свойств синтезированных блок-сополимеров. При исследовании методом ДСК термических свойств мультиблок-сополимеров стирола и бутилакрилата в твердой фазе была обнаружена только одна температура стеклования, значение которой зависело от брутто-состава в соответствии с уравнением Флори-Фокса. Отсутствие фазового

разделения в этой системе весьма примечательный и даже неожиданный факт, тем более что в данном случае блоки довольно длинные и система является монодисперсной по длине блоков и по длине макромолекул. В разбавленном растворе в неселективном растворителе макромолекулы не агрегированы и существуют как индивидуальные молекулярные клубки.

При исследовании термических свойств блок-сополимеров методом термогравиметрии диссертантом сделано важное экспериментальное наблюдение о том, что температура начала термической деструкции зависит от того, в каком блоке мульти-блок-сополимера находится остаточный ОПЦ-агент: когда ОПЦ-агент расположен внутри блока полибутилакрилата эта температура выше, чем когда он находится внутри блока полистирола.

В контексте диссертации очень уместно выглядит часть работы, посвященная построению фазовой диаграммы твердой бинарной системы полистирол – триблок-сополимер стирол-бутилакрилат с использованием метода оптической интерферометрии. Показано, что эта система имеет верхнюю критическую температуру фазового разделения, выше которой компоненты полностью совместимы во всем диапазоне составов, а при охлаждении происходит фазовый распад системы на две фазы. Такое поведение системы указывает на то, что блок-сополимеры могут быть использованы как компатибилизаторы смеси полистирол- полибутилакрилат. Интересно, что понижение молекулярной массы блока полистирола при прочих равных условиях приводит к повышению взаимной растворимости полистирола и блок-сополимера и соответствующему сдвигу бинодали на фазовой диаграмме.

Автором прослежено изменение фазовой морфологии при введении в цепь полистирола полярных блоков полиакриловой кислоты. Для бинарных блок-сополимеров (стирол- акриловая кислота), полученных гидролизом соответствующих блок-сополимеров-предшественников, в твердой фазе наблюдается фазовая морфология. Большой интерес представляет фазовая морфология в тройных блок-сополимерах. При введении третьего блока акриловой кислоты в сополимер стирол-бутилакрилат сополимеры приобретают амфифильные свойства. В растворе они образуют агрегаты, а в твердой фазе наблюдается образование двухфазной морфологии.

Полученные экспериментальные результаты достоверны, выводы хорошо сформулированы и отражают основное содержание диссертации.

В целом, диссертационная работа Вишневецкого Д.В. производит очень хорошее впечатление и заслуживает высокой оценки. Она удачно сочетает в себе химический, структурный и материаловедческий аспект. Тем не менее, по работе можно сделать **следующие замечания:**

1) Попытка объяснить различие механизма роста цепи в для разных сочетаний мономер –агент ОПЦ значением «стерической энергии» выглядит очень интригующе, но в диссертации полностью отсутствуют какие-либо детали, относящиеся к методике этого расчета и к выбору исходных данных для расчета. Ссылка [190] на монографию «Диффузия и вязкость полимеров (на стр. 73 диссертации) в месте, объясняющем невозможность образования интермедиата Int-3, по-видимому, ошибочна.

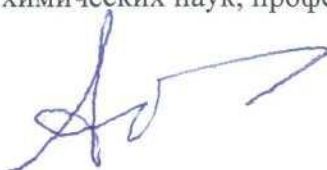
2) Вряд ли удачным является объяснение одной температуры стеклования «...неполным фазовым разделением блоков или равномерным распределением частиц дисперсной фазы в дисперсионной матрице...» (стр.15 автореферата).

Сделанные замечания не нарушают положительного впечатления о диссертации Вишневецкого Д.В., которая является законченным научно-квалификационным исследованием, выполненном на высоком научном уровне. Автором решена важная проблема: разработана методология синтеза узкодисперсных блок-сополимеров с разным числом и последовательностью блоков на основе стирола, алкилакрилатов и акриловой кислоты с применением ОПЦ-полимеризации. Узкодисперсные мультимодульные блок-сополимеры стирола и БА, полученные методом ОПЦ-полимеризации могут быть использованы в качестве адгезивов и компатибилизаторов. Материалы диссертации изложены в 14 печатных работах, из них 3 статьи, опубликованные в рецензируемых научных журналах, из списка ВАК, и доложены диссертантом на 11 Всероссийских российских и международных конференциях. Автореферат и публикации достаточно полно отражают содержание диссертации.

По критериям актуальности, научной новизны, практической значимости, диссертационная работа Вишневецкого Д.В. соответствует требованиям п.9 “Положения о порядке присуждения ученых степеней”, утвержденного постановлением Правительства РФ № 842 от 24 сентября 2013 г. Результаты работы соответствуют паспорту специальности 02.00.06 – Высокомолекулярные соединения, химические науки по областям исследования: п. 2 в части “Катализ и механизмы реакций полимеризации, сополимеризации и поликонденсации с применением радикальных, ионных и ионно-координационных инициаторов, их кинетика и динамика. Разработка новых и усовершенствование существующих методов синтеза полимеров и полимерных форм”.

Соискатель – Вишневецкий Дмитрий Викторович несомненно заслуживает присуждения
искомой ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.06 –
высокомолекулярные соединения, химические науки.

Заведующий лабораторией термостойких термопластов
ФГБУН Института синтетических полимерных
материалов им.Н.С.Ениколопова Российской академии наук,
(ИСПМ РАН), доктор химических наук, профессор



Александр Алексеевич Кузнецов

25.11.2015

Подпись доктора химических наук профессора

А.А. Кузнецова удостоверяю

Ученый секретарь ИСПМ РАН, к.х.н.



Т.В. Попова

+7(495)332-5839

kuznets24@yandex.ru

117393 Москва, Профсоюзная ул.,70

ФГБУН Институт синтетических полимерных
материалов им.Н.С.Ениколопова Российской академии наук